

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-154513

(43)Date of publication of application : 08.06.1999

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 10-259905

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO
LTD

(22)Date of filing : 14.09.1998

(72)Inventor : KASAMATSU SHINJI
NITTA YOSHIKI
MURAOKA NORIKI
WATANABE SHOICHIRO

(30)Priority

Priority number : 09254534

Priority date : 19.09.1997

Priority country : JP

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY AND NEGATIVE ELECTRODE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve high-efficiency discharge characteristics and charge and discharge cycle characteristics by a material consisting essentially of graphite, and a strength ratio of peaks corresponding to its lattice faces (110) and (004) being within a specific range.

SOLUTION: A peak strength ratio ($I(110)/I(004)$) of lattice faces (110) to (004) of a graphite material is 0.05 or more and 0.5 or less. At a negative electrode consisting essentially of this material, an edge part of a graphite crystal exists properly on an electrode surface that is an interface with an electrolyte, and therefore, lithium intercalation advances smoothly, polymerization during charging and discharging is restrained, and high-efficiency discharge characteristics are improved. In addition, since lithium moves smoothly, any part of the negative electrode react uniformly therewith, and even if charging and discharging are repeated, deterioration is small. Further, volume expansion and contraction of the graphite material due to lithium movement is not specified in one direction, and thus, deterioration such as slip-off of mix from an electrode due to a charge/discharge cycle is restrained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

06.06.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-154513

(43) 公開日 平成11年(1999) 6月8日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 M 4/58

H 0 1 M 4/58

4/02

4/02

D

10/40

10/40

Z

A

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平10-259905

(22) 出願日 平成10年(1998) 9月14日

(31) 優先権主張番号 特願平9-254534

(32) 優先日 平9(1997) 9月19日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 笠松 真治

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 新田 芳明

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 村岡 憲樹

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

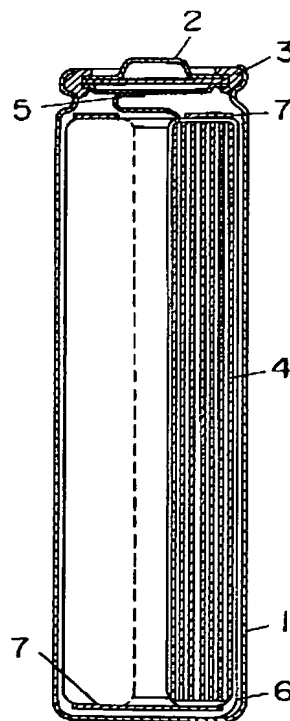
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池およびその負極

(57) 【要約】

【課題】 リチウムイオンを吸蔵、放出することができる黒鉛材料を負極に用いた場合の、電池の高率放電特性や充放電サイクル特性を向上させる。

【解決手段】 負極の広角X線回折測定により得られる黒鉛の格子面(110)と(004)に対応するピークの強度比 $R (= I(110) / I(004))$ が0.05以上0.5以下である。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 リチウムイオンの吸蔵および放出が可能な黒鉛材料を主構成材料とする負極であって、前記負極の広角 X 線回折測定により得られる黒鉛材料の格子面 (110) と (004) に対応するピークの強度比 $R (= I(110) / I(004))$ が 0.05 以上 0.5 以下である非水電解質二次電池用負極。

【請求項 2】 リチウム含有酸化物からなる正極と、リチウムイオンの吸蔵および放出が可能な黒鉛材料を主構成材料とし、広角 X 線回折測定により得られる黒鉛材料の格子面 (110) と (004) に対応するピークの強度比 $R (= I(110) / I(004))$ が 0.05 以上 0.5 以下である負極と、非水電解質から少なくとも構成される非水電解質二次電池。

【請求項 3】 非水電解質がリチウム塩を有機溶媒に溶解した有機電解液であって、前記有機溶媒が環状カーボネートと鎖状カーボネートの 2 種もしくはさらに脂肪族カルボン酸エステルを含めた 3 種を主成分とする請求項 2 記載の非水電解質二次電池。

【請求項 4】 リチウム含有酸化物、有機電解液および有機電解液を吸収保持するポリマーを含む正極と、リチウムイオンの吸蔵および放出が可能な黒鉛材料、有機電解液および有機電解液を吸収保持するポリマーを含み、広角 X 線回折測定により得られる黒鉛材料の格子面 (110) と (004) に対応するピークの強度比 $R (= I(110) / I(004))$ が 0.05 以上 0.5 以下である負極と、有機電解液および有機電解液を保持するポリマーからなるセパレータを備えた非水電解質二次電池。

【請求項 5】 リチウムイオンの吸蔵および放出が可能な黒鉛材料を主構成材料とし、前記黒鉛材料と結着剤を含むペースト状合剤を金属箔からなる集電体上に塗着後、圧延して作製される負極であって、広角 X 線回折により得られる黒鉛材料の格子面 (110) と (004) に対応するピークの強度比を $R (= I(110) / I(004))$ が 0.05 以上 0.5 以下としたとき、電極作製前の黒鉛粉体を測定して得られるピーク強度比 R_0 と前記負極の測定値から得られるピーク強度比 R の比率 $P (= R / R_0)$ が 0.1 以上 0.7 以下である非水電解質二次電池用負極。

【請求項 6】 リチウム含有酸化物からなる正極と、リチウムイオンの吸蔵および放出が可能な黒鉛材料を主構成材料とし、前記黒鉛材料と結着剤を含むペースト状合剤を金属箔からなる集電体上に塗着後、圧延して作製される負極であって、広角 X 線回折により得られる黒鉛材料の格子面 (110) と (004) に対応するピークの強度比を $R (= I(110) / I(004))$ としたとき、電極作製前の黒鉛粉体を測定して得られるピーク強度比 R_0 と前記負極の測定値から得られるピーク強度比 R の比率 $P (= R / R_0)$ が 0.1 以上 0.7 以下であ

る負極と、非水電解質から少なくとも構成される非水電解質二次電池。

【請求項 7】 非水電解質がリチウム塩を有機溶媒に溶解した有機電解液であって、前記有機溶媒が環状カーボネートと鎖状カーボネートの 2 種もしくはさらに脂肪族カルボン酸エステルを含めた 3 種を主成分とする請求項 6 記載の非水電解質二次電池。

【請求項 8】 リチウム含有酸化物、有機電解液および有機電解液を吸収保持するポリマーを含む正極と、リチウムイオンの吸蔵および放出が可能な黒鉛材料、有機電解液および有機電解液を吸収保持するポリマーを含み、広角 X 線回折測定により得られる黒鉛材料の格子面 (110) と (004) に対応するピークの強度比を $R (= I(110) / I(004))$ としたとき、電極作製前の黒鉛粉体を測定して得られるピーク強度比 R_0 と前記負極の測定値から得られるピーク強度比 R の比率 $P (= R / R_0)$ が 0.1 以上 0.7 以下である負極と、有機電解液および有機電解液を保持するポリマーからなるセパレータを備えた非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウムイオンを吸蔵および放出することが可能な黒鉛材料を用いた負極と、これを用いた非水電解質二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、民生用電子機器のポータブル化、コードレス化が急激に進行するに伴い、その駆動用電源としてリチウム二次電池が注目されている。

【0003】従来、リチウム二次電池の負極材料としてリチウム金属やリチウム合金、リチウムを吸蔵、放出可能な炭素などが検討されたが、現在、この炭素を用いたリチウムイオン電池が商品の主流となっている。

【0004】負極に炭素を用いた場合には、充電時にリチウムが炭素の層間にインターカレートされるため、リチウムが金属状態で負極表面に存在せず、電池の安全性を高めることができるとされている。

【0005】炭素の中でも黒鉛は初期の不可逆容量が小さく、極板密度が上がりやすいなどの特徴を持ち、種々の検討がなされている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】このような黒鉛材料としては、天然黒鉛や、ピッチ、コークスまたは有機材料などを焼成して得られる人造黒鉛がある。一般に黒鉛粒子は、面内方向 ((110) や (100) 方向) や C 軸方向 ((004) や (002) 方向) の結晶子サイズが数 nm から数百 nm である黒鉛結晶子の多結晶体として構成されている。そのような黒鉛粒子中では各結晶子の C 軸はほぼ同一方向を向く傾向にあり、粉碎、分級後の粒子においても、その傾向のままである。そのため、黒

鉛粒子全体としてもあたかも 1 結晶子であるかのように結晶の面内方向、C 軸方向のそれぞれが統一されている。

【0007】また粒子サイズを小さくするために黒鉛を粉砕する場合、黒鉛は層間、即ち結晶子の面内方向のせん断力により劈開されやすい。そのため通常数十ミクロンの粒径に粉砕された黒鉛粒子は、鱗片状の形状となり、結晶子の C 軸方向の粒子径が小さく、かつ結晶子の面内方向の粒子径と C 軸方向の粒子径とのアスペクト比が大きくなる傾向がある。

【0008】そのような黒鉛材料を負極材料として用いて、バインダーなどとともにペースト化し、集電体に塗着、圧延を行うと、電極内の黒鉛材料の充填密度が上がり、かつ、各粒子の面内方向、C 軸方向との大きなアスペクト比が要因となって、粒子の C 軸方向が集電体の垂直方向に一致する傾向を示す。すなわち黒鉛粒子中の結晶子の基底面（C 軸（004）又は（002）方向）は、集電体表面と同一の方向に配向する傾向を持つ。

【0009】電極内の黒鉛材料の配向性は、広角 X 線回折から得られる面内方向の回折線（110）と C 軸方向の回折線（004）のピーク強度比 R より知ることができる。

【0010】

【数 1】

$$R = \frac{(110) \text{ ピークの積分強度 } I(110)}{(004) \text{ ピークの積分強度 } I(004)}$$

【0011】塗着前の粉体状態で測定した黒鉛材料の強度比 R は、広角 X 線回折の測定面においてそれぞれの粒子が配向性を持たない状態で測定しているため、黒鉛材料の面内方向の結晶サイズと C 軸方向の結晶サイズのサイズ比に対応した値として得られる。それに対して、集電体に黒鉛材料のペースト状合剤を塗着し、圧延を行った電極では、黒鉛粒子の基底面が集電体表面と同方向に配向する傾向がある。従って黒鉛粒子を構成している結晶子もその粒子の配向に準じて配向し、電極表面を X 線測定すると塗着前の粉体状態に比べ、結晶子の面内方向のピーク強度 I（110）が弱く、かつ C 軸方向のピーク強度 I（110）が強くなり、ピーク強度比 R が変化する。このように広角 X 線回折のピーク強度比 R の変化から、電極での粒子の配向度合いを知ることができる。

【0012】従来の電極を上記の方法で測定すると、ピーク強度比 R は 0.01 から 0.05 程度で、電極作製前の粉体より得られるピーク強度比 R₀ との比 P（= R / R₀）は 0.05 程度の値となった。

【0013】そのような電極では、電極液との界面である電極表面において、黒鉛結晶の基底面の存在比が大きく、リチウムイオンのインターカレーションが起こる黒鉛結晶のエッジ面の存在比が小さい。そのため、充放電反応時に電解液と電極界面でリチウムイオンがスムーズに移動できず、分極が生じやすいため、良好な高率充放

電特性や充放電サイクル特性が得られないという問題があった。

【0014】このような問題に対して、特開平 4-190556 号公報、特開平 4-190557 号公報、特開平 6-318459 号公報などに開示されているように黒鉛結晶子の面内方向と C 軸方向の結晶サイズ比（アスペクト比）を小さくすることなどが提案されている。しかし、それらによっても上記課題は完全には解決されず、特に電極での黒鉛粒子の配向の制御については何ら配慮されていない。

【0015】また特開平 8-83609 号公報、特開平 8-180873 号公報などでは、さまざまな粒子形状を持つ黒鉛について提案されているが、やはり電極での黒鉛粒子の配向の制御については何ら配慮されていない。

【0016】本発明は、このような問題を解決するものであり、特に高率放電特性や充放電サイクル特性に優れた負極を用いた非水電解質二次電池を提供することを目的とするものである。

【0017】

【課題を解決するための手段】このような問題を解決するために、本発明は、非水電解質二次電池用負極として、黒鉛を主構成材料とし、そのピーク強度比 R（= I（110）/ I（004））が 0.05 以上 0.5 以下である負極を用いるものである。これにより、集電体上で黒鉛粒子の結晶層が集電体平面に対し、過度に平行に配向する事を防ぎ、高率放電特性を向上させることができる。

【0018】また、黒鉛材料を集電体に塗着、圧延を行い、負極としたときに得られるピーク強度比 R と、電極作製前の粉体から得られるピーク強度比 R₀ の比率 P（= R / R₀）が 0.1 以上 0.7 以下である負極を用いるものである。

【0019】これにより、電極作成工程において極板中の黒鉛粒子を過度に配向することを制御して、高率放電特性を向上させることができる。

【0020】以上のような負極を用いることによって、高率放電特性に優れた非水電解質二次電池を作製することができる。

【0021】

【発明の実施の形態】本発明の請求項 1 記載の発明は非水電解質二次電池用負極の広角 X 線回折により得られる黒鉛材料の格子面（110）、（004）のピーク強度比 R（= I（110）/ I（004））が 0.05 以上 0.5 以下である電極を用いるものである。

【0022】ピーク強度比 R が 0.05 以上 0.5 以下である負極は、電解液との界面である電極表面において、黒鉛結晶の基底面とエッジ面が適度に混在した状態である。このような負極は、特に黒鉛粒子が球状や塊状のような形状である場合、作成しやすい。これは、その

ような粒子形状の黒鉛は、鱗片状黒鉛と比べて粒子の面内方向に相当する方向とC軸方向に相当する方向とのアスペクト比が小さく、電極作製時の圧延処理において圧力を受けても、各粒子の基底面が集電体表面と同一の方向に一樣には配向されにくい。その結果、電極表面に黒鉛結晶のエッジ部が多く存在するためと考えられる。また鱗片状黒鉛であっても、電極作製時の塗着条件や圧延処理条件等を調整することにより、粒子が同一方向に配向するのを抑制でき、作成可能と考えられる。

【0023】上記負極では、黒鉛結晶のエッジ部が電解液との界面である電極表面に適度に存在するため、リチウムのインターカレーションがスムーズに進行し、充放電時の分極が抑えられ、高率放電特性に優れた電極を構成できる。また負極中のリチウムの移動がスムーズであるため、負極のいずれの部分も均一に反応し、充放電を繰り返しても劣化が小さい。また、リチウムイオンのインターカレーション、デインターカレーションに伴う黒鉛材料の体積膨張及び収縮が、一方向に特定されないため、充放電サイクルによる電極からの合剤の脱落などの劣化が抑えられサイクル特性に優れた電極を構成できる。

【0024】それに対し、ピーク強度比が0.05未満の負極は、電解液との界面である電極表面において、黒鉛結晶の基底面が多く存在した状態である。従って結晶のエッジ部が少ししか存在せず、リチウムのインターカレーションがされにくいため分極が大きくなり、良好な高率放電特性、サイクル特性が得られず好ましくない。

【0025】また、ピーク強度比が0.5を超えると、黒鉛粒子の基底面が特定の方向に配向せずに等方的に存在した電極となるため、各黒鉛粒子間の接触による電子伝導が十分に得られずやはり分極を生じ好ましくない。

【0026】請求項2記載の発明は請求項1記載の負極と、リチウム含有酸化物からなる正極と、非水電解質を組み合わせることによって、高電圧、高容量で、かつ、高率放電特性とサイクル特性に優れた非水電解質二次電池を提供するものである。

【0027】請求項3記載の発明は、請求項2記載の非水電解質二次電池において、その非水電解質の溶媒に環状カーボネートと鎖状カーボネートの2種もしくはさらに脂肪族カルボン酸エステルを含めた3種を主成分とするものである。

【0028】正極にリチウム含有酸化物を用いた場合、正極の電位がリチウムの電位に対して4V程度であり、有機溶媒の多くは酸化分解する電位である。そのような高電位でも安定に存在し、かつ、高温範囲で安定に液体として存在し、高電導度を保持する上記電解液を使用することにより、さらに、低温特性や保存特性にも優れた非水電解質二次電池を提供するものである。

【0029】請求項4記載の発明は、請求項2記載の非水電解質二次電池において、正極および負極に有機電解

液および有機電解液を吸収保持するポリマーを含み、セパレータに正極および負極と同様の有機電解液および有機電解液を吸収保持するポリマーを用いた構成としたものである。このような電池構成とすることにより、高性能かつフレキシブルな形状をとることが可能な電池を実現することができる。

【0030】請求項5記載の発明は、広角X線回折により得られる黒鉛材料の格子面(110)、(004)のピーク強度比を $R (= I(110) / I(004))$ としたとき、黒鉛材料を集電体に塗着後、圧延を行った負極の測定値 R と、電極作製前の粉体の測定値 R_0 の比率 $P (= R / R_0)$ が0.1以上0.7以下である負極を用いたものである。

【0031】比率 P が0.1以上0.7以下である電極は、電極作製前の粉体時と比べ比較的 R の変化が小さい。用いる黒鉛材料が球状や塊状のような形状の粒子である場合、その範囲になりやすい。これは、鱗片状黒鉛と比べてアスペクト比が小さいため、電極作製時の圧延処理時において圧力を受けても、各粒子の基底面が集電体表面と同一の方向に配向されにくいためである。また黒鉛材料がアスペクト比の大きい配向しやすい鱗片状の粒子であっても、電極作製時の塗着条件や圧延処理条件によって、粒子が同一方向に配向することを抑制できる。そのような電極中では結晶子が特定の方向に配向せず、電極表面に黒鉛結晶のエッジ部が多く存在してリチウムイオンがインターカレートされやすく、かつ、電極中の移動もスムーズに行われると考える。その結果、良好な高率放電特性および良好なサイクル特性を得ることができる。またリチウムイオンの吸蔵、放出に伴う黒鉛材料の膨張、収縮が、同一の方向に特定されないため、繰り返し充放電による合剤の脱落などの極板強度の劣化が抑えられサイクル特性に優れた電極を構成できる。

【0032】比率 P が0.1未満の電極においては、電極作製前後で黒鉛粒子の配向が大きく変化しており、電極作成後の黒鉛粒子は結晶の基底面が集電体表面と同一の方向に配向している。そのため電解液との界面で、リチウムイオンのインターカレーションがスムーズに行われないので分極を起こしやすく、良好な高率放電特性、サイクル特性が得られず好ましくない。

【0033】比率 P が0.7を超える電極においては、電極作製前の粉体時と比べ R の変化は小さいものの、圧延処理が十分でなく、黒鉛の充填密度が低い。このため、粒子間の接触が不十分で電子伝導が十分に得られず、分極が大きくなることにより初期容量が低下し、好ましくない。従って、比率 P は0.1以上0.7以下でなくてはならず、より好ましくは0.2以上0.5以下である。

【0034】また、請求項6記載の発明は請求項5記載の負極と、リチウム含有酸化物からなる正極と、非水電解質を組み合わせることによって、高電圧、高容量で、

10

20

30

40

50

かつ、高率放電特性とサイクル特性に優れた非水電解質二次電池を提供するものである。

【0035】請求項7記載の発明は、請求項6記載の非水電解質二次電池において、その非水電解質の溶媒に環状カーボネートと鎖状カーボネートの2種もしくはさらに脂肪族カルボン酸エステルを含めた3種を主成分とするものである。

【0036】正極にリチウム含有酸化物を用いた場合、正極の電位がリチウムの電位に対して4V程度であり、有機溶媒の多くは酸化分解する電位である。そのような高電位でも安定に存在し、かつ、高温範囲で安定に液体として存在し、高電導度を保持する上記電解液を使用することにより、さらに、低温特性や保存特性にも優れた非水電解質二次電池を提供するものである。

【0037】請求項8記載の発明は、請求項6記載の非水電解質二次電池において、正極および負極に有機電解液および有機電解液を吸収保持するポリマーを含み、セパレータに正極および負極と同様の有機電解液および有機電解液を吸収保持するポリマーを用いた構成としたものである。このような電池構成とすることにより、高性能かつフレキシブルな形状をとることが可能な電池を実現することができる。

【0038】また上記負極で用いる黒鉛材料は特に限定されないが、たとえば、天然黒鉛を粉碎、分級したもの、またはピッチ、コークスまた有機材料を炭化した後、バインダーピッチと混合、成形した後に2000℃から3000℃で黒鉛化して得られる人造黒鉛を粉碎、分級し、塊状、鱗片状の粒子形状としたもの、またはメソフェーズピッチより得られる球晶を黒鉛化して得られる球状黒鉛などが用いられる。なお電極作製時に充填密度を高めた条件においても、粒子の配向性を抑制できかつ高い充填密度の電極を用いた電池を作製する上では、粒子形状が立方体に近い球状黒鉛、塊状黒鉛が好ましい。さらに黒鉛材料の黒鉛化度が高いため可逆容量が大きく、高い初期容量を持つ電池を作製するためには、塊状黒鉛がより好ましい。

【0039】また上記黒鉛材料としては、広角X線回折による格子面(002)面の面間隔 d_{002} が3.35Å以上3.37Å以下であることが好ましい。3.37Åを越える様な黒鉛材料では黒鉛化度が低いため、リチウムインターカレート可逆容量が低下し、高容量化が望めない。またメジアン径 D_{50} は10~25μmであることが好ましい。これにより充填密度が向上し、かつ塗工性、圧延性に優れた電極を作製することができる。また電極表面での電解液の分解等で起こる副反応を抑制するため、BET吸着法により求められる比表面積は2.0~5.0m²/gであることが好ましい。

【0040】広角X線回折はRINT-2500(理学電機(株)製)によりCuKαをX線源として測定を行った。電極の測定は、電極の一部を切り出し、試料ホル

ダーに張り付け測定を行った。黒鉛粉体は、全ての方向に配向性を持たせない試料とする測定法(X線回折の手引改訂第四版、理学電機株式会社、p42)を用いて、測定試料に非晶質物質であるシリカゲル粉末を約50%混入させ、メノウ乳鉢で混合、粉碎した後、試料ホルダーに充填して測定した。またこのとき用いる黒鉛粉体は、負極作製前の粉体を用いるか、作製後の電極の合剤を回収し、乳鉢で粒子間を十分分離させたものを用いて測定を行っても良い。また電極、粉体の広角X線回折を測定する際、X線が入射する試料面は平面とし、またその面はゴニオメーターの回転軸に一致させ、回折角、強度の測定誤差がないように行った。

【0041】電極の圧延工程はどのようなプレス手法を用いても良いが、ローラープレスなどが好適である。

【0042】上記負極と組み合わせる正極材料としては、リチウムを吸蔵および放出可能なものであればどのようなリチウム含有金属酸化物を用いてもよく特に4V級の高電位を示すものは高エネルギー密度の点で有効であり、例えばLiCoO₂、LiNiO₂、LiMn₂O₄などである。

【0043】前記有機溶媒としては、環状カーボネートは、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ブチレンカーボネート(BC)など、鎖状カーボネートは、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、エチルメチルカーボネート(EMC)など、脂肪族カルボン酸エステルとしては、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル等が好適である。

【0044】前記電解質としては、例えば、過塩素酸リチウム(LiClO₄)、六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)、ホウフッ化リチウム(LiBF₄)、六フッ化砒素リチウム(LiAsF₆)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム(LiCF₃SO₃)、ビストリフルオロメチルスルホンリチウム[LiN(CF₃SO₂)₂]等のリチウム塩を単独、もしくは適宜数種類を組み合わせ用いることができるが、中でも六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)が好適である。

【0045】前記電解質の前記有機溶媒に対する溶解量は、0.2mol/l~2mol/l、特に0.5mol/l~1.5mol/lとすることが望ましい。

【0046】前記請求項4および8の発明における有機電解液を吸収保持するポリマーとしては、揮発性有機溶媒及び揮発性液体が揮散後の結晶化度が0~60重量%、好ましくは5~50重量%になるようなポリマー重合体もしくは機械的に混練配合するか部分的な化学的結合を有するポリマーアロイを用いることができる。中でもフッ素系ポリマー重合体もしくはフッ素系ポリマーアロイを用いるのが好ましい。前記ポリマー重合体及び前記ポリマーアロイとしては、例えば、結晶相を形成する成分としてエチレンのフッ素置換体及びその共重合体か

ら選ばれる 1 種以上のポリマーと、非晶質相を形成する成分としてプロピレンのフッ素置換体及び主鎖にけい素を有するフッ素置換体から選ばれる 1 種以上のポリマーとから形成されるものを用いることができる。前記結晶相を形成するポリマーとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、1 フッ化エチレン重合体 (PVF)、ポリ塩化 3 フッ化重合体 (PCTFE)、4 フッ化エチレン重合体 (PTFE)、ポリエチレン (PE) 等を挙げることができる。

【0047】一方、前記非晶質相を形成するポリマーとしては、ポリヘキサフロプロピレン (PHFP)、パーフロアルキルビニルエーテル (PVE)、主鎖にけい素結合を含むフッ素置換ポリマーである PVMQ (ASTM による材料記号) 等を挙げることができる。但し、これらに限定されるものではない。特に、結晶相を形成する成分であるフッ化ビニリデンが 60～97 重量%と、非晶質相を形成する成分であるヘキサフロプロピレンが 40～3 重量%を共重合させて得られるフッ素系ポリマーを用いるのが好ましい。このビニリデンフロライド (VdF) とヘキサフルオロプロピレン (HF

【0048】前記揮発性の有機溶媒としては、成膜工程において速やかに揮散され、かつ良好なセパレータ層や正負極層のバインダーの形成に役立つものを用いるのが好ましい。具体的には、ケトン類 (例えば、アセトン、メチルエチルケトン (MEK)、メチルイソブチルケトン (MIBK)、メチルイソアミルケトン)、炭化水素類 (例えば、エトラヒドロフラン (THF)、メチルテトラヒドロフラン)、エステル類 (例えば、酢酸メチル、酢酸エチル)、ジクロロメタン、1, 2-ジオキソラン、1, 3-ジオキソラン、イソホロン、シクロヘキサノン等の沸点が 100℃前後の有機溶媒を挙げることができる。また、沸点が 202℃と高いものの、高い蒸気圧を有するために揮発性があり、前記ポリマーの溶解性が大きい N-メチルピロリドンも有効である。

【0049】前記揮発性有機溶媒と親和性を有する揮発性液体としては、前記揮発性有機溶媒よりも高い沸点を有し、かつプロトン性が大きく、さらには前記ポリマーより低い融点を有するものを用いることができる。具体的には、水、アルコール類、エステル類及び炭酸類から選ばれる 1 種以上の液体を挙げることができる。中でも、水を用いるのが望ましい。

【0050】かかる揮発性液体を添加することによりポリマーへの有機電解液含浸量を向上させるためには、前記揮発性液体はポリマーが溶解された揮発性有機溶媒に対して 0.2 重量%以上添加することが望ましい。また、前記揮発性液体の添加量が増加するに従って、前記

揮発性液体を揮散後のセパレータ層表面及び断面構造を電子顕微鏡 (SEM) で観察すると、マイクロポーラスな空隙が多くなり、電解液含浸量の増加と良い相関性が見られる。前記添加量の上限はポリマーが溶解された揮発性有機溶媒の 15 重量%にすることが好ましい。より好ましい揮発性液体の添加量は、ポリマーが溶解された揮発性有機溶媒に対して 0.5 重量%～10 重量%である。

【0051】また、前記有機電解液を含有するポリマーからなるセパレータは、有機電解液を前記ポリマーが溶解された揮発性有機溶媒およびこの揮発性有機溶媒と親和性を有する揮発性液体からなるポリマー混合溶液に添加し、これを前記揮発性有機溶媒および前記揮発性液体を揮発させて成膜する方法により作製することもできる。

【0052】前記ポリマー及び前記揮発性有機溶媒としては、前述したのと同様なものを用いることができる。

【0053】また電池の形状は円筒型、角型、扁平型など、どのような電池形状、サイズで構成しても同様の効果が得られる。

【0054】

【実施例】(実施例 1) 以下、実施例により本説明を詳しく述べる。

【0055】図 1 に本実施例で用いた円筒形電池の縦断面図を示す。図において 1 は耐有機電解液性のステンレス鋼板を加工した電池ケース、2 は安全弁を設けた封口板、3 は絶縁パッキングを示す。4 は極板群であり、正極及び負極がセパレータを介して渦巻き状に巻き回されたもので、ケース 1 内に収納されている。そして上記正極からは正極リード 5 が引き出されて封口板 2 に接続され、負極からは負極リード 6 が引き出されて電池ケース 1 の底部に接続されている。7 は絶縁リングで極板群 4 の上下部にそれぞれ設けられている。以下正、負極電極等について詳しく説明する。

【0056】正極は Li_2CO_3 と Co_3O_4 とを混合し、900℃で 10 時間焼成して合成した LiCoO_2 の粉末 100 重量部に、アセチレンブラック 3 重量部、フッ素樹脂系結着剤 7 重量部を混合し、カルボキシメチルセルロース水溶液に懸濁させてペースト状にした。このペーストを厚さ 0.03 mm のアルミ箔の両面に塗着し、乾燥後圧延して厚さ幅 37 mm、長さ 240 mm の正極板を作製した。

【0057】負極は石油系コークスを炭化した後、バインダーピッチと混合、成型した後に 2800℃で黒鉛化して得られた人造黒鉛を粉碎、分級し、塊状の粒子形状を持つ黒鉛としたものを黒鉛合剤の主成分とした。

【0058】この塊状の黒鉛 100 重量部にスチレン/ブタジエンゴム 3 重量部を混合し、カルボキシメチルセルロース水溶液に懸濁させてペースト状にした。そして、ペーストを厚さ 0.02 mm の銅箔の両面に塗着

し、乾燥した。この負極にローラープレス機による圧延を数回行い、厚さ0.20mm、幅39mm、長さ260mmの負極電極を作製した。その後一部この極板を切り出し、広角X線回折の試料として測定したところ、

(110)と(004)の強度比Rは0.07であった。

【0059】そして正極にはアルミニウム製、負極にはニッケル製のリードをそれぞれ取り付け、厚さ0.025mm、幅45mm、長さ730mmのポリプロピレン製セパレータを介して渦巻き状に巻回して極板群を構成し、この極板群を直径14.0mm、高さ50mmの電池ケースに納入した。電解液にはECとDECを1:1の体積比で混合した溶媒に1モル/リットルのLiPF₆を溶解したものをを用い、これを注液した後封口し、本発明の電池Aとした。

【0060】(実施例2)黒鉛材料として天然黒鉛を粉碎、分級して得られた塊状黒鉛を使用した以外は、(実施例1)と同様の負極電極及び電池を作製し、これを本発明の電池Bとした。

【0061】また極板の一部を切り出し、広角X線回折の試料として測定、(110)と(004)の強度比Rを求めた。

【0062】(実施例3)黒鉛材料としてメソフェースピッチを原料として2800℃で黒鉛化を行った球状黒鉛を粉碎、分級して使用した以外は、(実施例1)と同様の負極電極及び電池を作製し、これを比較の電池Cとした。また極板の一部を切り出し、広角X線回折の試料として測定、(110)と(004)の強度比Rを求めた。

【0063】(比較例1)黒鉛材料として鱗片状黒鉛を使用した以外は、(実施例1)と同様の負極電極及び電池を作製し、これを比較の電池Dとした。また極板の一部を切り出し、広角X線回折の試料として測定、(110)と(004)の強度比Rを求めた。

【0064】(比較例2)黒鉛材料としてメソフェースピッチを原料として2800℃で黒鉛化を行った球状黒鉛を粉碎、分級して使用して負極電極を作製する際、圧延を行わなかった以外は(実施例1)と同様の負極電極及び電池を作製し、これを比較の電池Eとした。また極板の一部を切り出し、広角X線回折の試料として測定、(110)と(004)の強度比Rを求めた。

【0065】(実施例4)図2に本実施例で用いた薄型電池の断面構造を示す。図2において8は正極シート、9は正極集電体、10は負極シート、11は負極集電体、12はセパレータである。

【0066】8の正極シートは以下のようにして作製した。まず、フッ化ビニリデンと6フッ化プロピレンの共重合体(P(VDF-HFP)、6フッ化プロピレン比率12重量%)140gをアセトン640g中に溶解した後、ジブチルフタレート(DBP)を220g加えて

攪拌し、電極用ポリマー溶液を調整した。次に、活物質としてLiCoO₂を754gと導電剤としてアセチレンブラック(AB)を40g混合し、アセトン425gを加えて30分練合した後、上記の電極用ポリマー溶液430gを少量ずつ1時間かけて加えながら混合し、正極ペーストを得た。この正極ペーストをガラス板上に厚み0.5mmで塗布し、室温でアセトンを乾燥除去させることで0.22mmのシートを作製した。これを2本ローラで圧延し、所定の大きさに打ち抜き正極シートを得た。

【0067】次に負極として石油系コークスを炭化した後、バインダーピッチと混合、成型した後2800℃で黒鉛化して得られた人造黒鉛を粉碎、分級し、塊状の粒子形状を持つ黒鉛を100gにアセトン100gを加え30分練合した。次に、上記の電極用ポリマーペースト145gを少量ずつ1時間かけて混合し、負極ペーストを作製した。この負極ペーストをガラス板上に厚み0.4mmで塗布し、室温でアセトンを乾燥除去させることで0.2mmのシートを作製した。これを2本ローラで圧延し、所定の大きさに打ち抜き負極シートを得た。そのとき一部この極板を切り出し、広角X線回折の試料として測定したところ、(110)と(004)の強度比Rは0.19であった。

【0068】前記正極シートとアルミニウム製正極集電体9を積層し、これらをポリテトラフルオロエチレンシート(PTFE、厚み0.05mm)ではさみ、150℃に加熱した2本ローラに通して加熱・加圧することで熱融着させて正極板を作製した。なお、PTFEは正極シートがローラに付着するのを防ぐため用いたものであり、銅箔またはアルミ箔などの他の材料を用いてもよい。同様にして負極シートと銅製負極集電体11とを加熱・加圧することで熱融着させ、負極板を作製した。

【0069】前記アルミニウム製正極集電体9、および銅製負極集電体11にはあらかじめ以下のような表面処理を施した。すなわち、アセトンに1時間浸漬して集電体表面の有機物を除去し、10重量%の水酸化カリウム水溶液に1時間浸漬して集電体表面の酸化膜を除去し、イオン交換水で洗浄した。

【0070】次にアセチレンブラック3gとポリフッ化ビニリデンのN-メチルピロリドン溶液(8重量%)87.5gを混合して導電性炭素材と結着剤の混合物を調整した。この混合物を集電体に塗着した後、80℃、1時間でN-メチルピロリドンを乾燥除去し、表面処理された集電体を得た。

【0071】セパレータ12は以下の様にして作製した。まず、P(VDF-HFP)40g、アセトン200gを混合した後、DBP40gを加え攪拌することで、P(VDF-HFP)セパレータ用ペーストを調整した。このペーストをガラス板上に厚さ150μmで塗布し、室温でアセトンを乾燥除去することで0.02m

mのP(VDF-HFP)セパレータを得た。

【0072】最後に、P(VDF-HFP)セパレータを正極板と負極板ではさんだものをPTFEシートではさみ、120℃に加熱した2本ローラに通して加熱・加圧することで熱融着させて、一体化構成した電池を作製した。

【0073】上記の一体化構成した電池をジエチルエーテル中に12時間浸漬し、DBPを抽出除去し、真空下50℃で1時間乾燥した後、アルミニウム集電体にアルミニウムリード(厚さ0.1mm)を、銅集電体に銅リ

ード(厚さ0.1mm)をそれぞれスポット溶接して取り付けた。
【0074】乾燥後の電池をあらかじめ一方を残してシールしたアルミニウム製のラミネート袋に挿入し、電解液を注入して、3分間の真空含浸を3回行った後、さらに真空下60℃で10分間含浸して電池に電解液を注液した。ここで電解液は、1モル/リットルのLiPF₆をECとDECの1:1の体積比に混合した溶媒に溶解したものを用いた。

【0075】注液後、ラミネート袋の残り一方をシールして、電池Fとした。

【0076】(実施例5)黒鉛材料として天然黒鉛を粉碎、分級して得られた塊状黒鉛を使用した以外は、(実施例4)と同様の負極及び電池を作製し、これを本発明の電池Gとした。また極板の一部を切り出し、広角X線回折の試料として測定、(110)と(004)の強度比Rを求めた。

*

電池	黒鉛材料	R	高率放電特性	サイクル寿命
		I(110)/I(004)	/%	/サイクル
実施例1-A	塊状黒鉛	0.07	97	620
実施例2-B	塊状黒鉛	0.13	90	550
実施例3-C	球状黒鉛	0.45	93	680
実施例4-F	塊状黒鉛	0.19	87	530
実施例5-G	塊状黒鉛	0.09	84	510
比較例1-D	鱗片状黒鉛	0.01	65	200
比較例2-E	球状黒鉛	0.60	80	410
比較例3-H	鱗片状黒鉛	0.03	68	350

【0080】本発明の電池A, B, C, F, Gでは、高率放電特性に優れ、またサイクル寿命が500サイクル以上と良好であった。ところが、電池D, E, Hでは、良好な高率放電特性、サイクル特性が得られなかった。電池D, Hの負極で用いた黒鉛材料は鱗片状の粒子形状を持つため、電極作製の際、負極の配向性が著しく高くなりやすく、インタカレーションに関与する粒子面内方向のエッジ部の存在比が電解液界面で減少し、高率放電特性、サイクル特性が低下したものと考えられる。また電池Eでは、負極は配向しておらず電極界面にエッジ部

*【0077】(比較例3)黒鉛材料として鱗片状黒鉛を使用した以外は、(実施例4)と同様の負極電極及び電池を作製し、これを比較の電池Hとした。また極板の一部を切り出し、広角X線回折の試料として測定、(110)と(004)の強度比Rを求めた。

【0078】次に本発明のA, B, C, F, Gおよび比較の電池D, E, Hを各3個用意して初期容量、高率放電容量、サイクル特性を測定した。充放電条件は20℃において、電池A, B, C, D, Eについては制限電流を350mAとして充電電圧4.1V、充電時間2時間の定電圧充電を行い、放電は初期充放電試験では放電電流100mA、高率放電試験では放電電流1000mAで行った。また、電池F, G, Hについては定電流充電を20mA、充電電圧4.2Vカットとし、放電は初期充放電試験では放電電流20mA、高率放電試験では放電電流200mAとした。このときそれぞれ高率放電特性の評価として、初期放電容量と高率放電容量との比を求めた。またサイクル特性試験として電池A, B, C, D, Eについては放電電流500mAで放電終止電圧3.0Vの定電流放電、電池F, G, Hについては放電電流100mAで放電終止電圧3.0Vの定電流放電を行った。このときサイクル特性試験の評価として、初期容量の半分以上の容量に劣化した時点をサイクル寿命とした。これらの結果を(表1)に示した。

【0079】

【表1】

が十分存在していたが、圧延処理が十分でなかったため、粒子間の接触による電子伝導性が低下してしまい、リチウムイオンの拡散による分極が大きくなって、高率放電特性、サイクル特性が低下したのと考えられる。

【0081】以上より広角X線回折測定により得られる黒鉛材料の格子面(110)、(004)のピーク強度比R(I(110)/I(004))が0.05以上0.5以下である負極を用いたとき、黒鉛粒子が電極作製前の黒鉛粉体で見られるような粒子の配向がない状態に近く、良好な高率放電特性、サイクル特性を有する非

水電解質二次電池を提供できる。

【0082】（実施例6）黒鉛材料として人造黒鉛を粉碎、分級して得られた塊状黒鉛を使用し、（実施例1）と同様の負極電極及び電池を作製し、これを本発明の電池Iとした。またこの塊状黒鉛を電極作製前の粉体で広角X線回折の試料として測定したところ、（110）と（004）の強度比は $R_0 = 0.43$ であった。また電極作製後の電極の一部を切りだし、同様に測定したところ、 $R = 0.07$ であり、それより電極前の粉体から電極としたときの変化率は $P = 0.19$ と求められた。

【0083】（実施例7）黒鉛材料として（実施例6）と同様の黒鉛材料を使用し、圧延により負極厚みを0.19mmとした負極電極を用いた以外は、（実施例6）と同様の電池を作製し、これを本発明の電池Jとした。またこの塊状黒鉛の粉体状態から電極としたときの変化率は $P = 0.12$ であった。

【0084】（比較例4）黒鉛材料として（実施例6）と同様の黒鉛材料を使用し、圧延により負極厚みを0.18mmとした負極電極を用いた以外は、（実施例6）と同様の電池を作製し、これを本発明の電池Kとした。またこの塊状黒鉛の粉体状態から電極としたときの変化率は $P = 0.07$ であった。

【0085】（比較例5）黒鉛材料として（実施例6）と同様の黒鉛材料を使用して負極電極を作製する際、圧延を行わなかった以外は（実施例6）と同様の負極電極及び電池を作製し、これを本発明の電池Lとした。またこの塊状黒鉛の粉体状態から電極としたときの変化率は $P = 0.86$ であった。

【0086】（実施例8）黒鉛材料として鱗片状黒鉛を使用し、圧延により負極厚みを0.20mmとした負極電極を用いた以外は、（実施例4）と同様の電池を作製*

*し、これを本発明の電池Mとした。またこの鱗片状黒鉛の粉体状態から電極としたときの変化率は $P = 0.15$ であった。

【0087】（比較例6）黒鉛材料として（実施例8）と同様の鱗片状黒鉛材料を使用し、圧延により負極厚みを0.19mmとした負極電極を用いた以外は、（実施例6）と同様の電池を作製し、これを本発明の電池Nとした。またこの鱗片状黒鉛の粉体状態から電極としたときの変化率は $P = 0.04$ であった。

10 【0088】（実施例9）黒鉛材料として人造黒鉛を粉碎、分級して得られた塊状黒鉛を使用し、（実施例4）と同様の負極電極及び非水電解質電池を作製し、これを本発明の電池Oとした。またこの塊状黒鉛を電極作製前の粉体で広角X線回折の試料として測定したところ、（110）と（004）の強度比は $R_0 = 0.43$ であった。また電極作製後の電極の一部を切りだし、同様に測定したところ、 $R = 0.19$ であり、それより電極前の粉体から電極としたときの変化率は $P = 0.44$ と求められた。

20 【0089】（比較例7）黒鉛材料として（実施例4）と同様の黒鉛材料を使用し、圧延により負極厚みを0.18mmとした負極電極を用いた以外は、（実施例9）と同様の電池を作製し、これを本発明の電池Pとした。またこの塊状黒鉛の粉体状態から電極としたときの変化率は $P = 0.09$ であった。

【0090】次に本発明の実施例、比較例I～Pを各3個用意して（実施例1）と同様に初期容量、高率放電容量、サイクル特性を測定した。これらの結果を（表2）に示した。

30 【0091】

【表2】

電池	黒鉛材料	P	高率放電特性	サイクル寿命
		R/R_0	/%	/サイクル
実施例 6-I	塊状黒鉛	0.19	97	620
実施例 7-J	塊状黒鉛	0.11	96	530
実施例 8-M	鱗片状黒鉛	0.15	90	605
実施例 9-O	塊状黒鉛	0.44	87	527
比較例 4-K	塊状黒鉛	0.07	75	416
比較例 5-L	塊状黒鉛	0.86	78	390
比較例 6-N	鱗片状黒鉛	0.04	79	428
比較例 7-P	塊状黒鉛	0.09	74	430

【0092】本発明の電池I、J、M、Oでは、高率放電特性に優れ、またサイクル寿命が500サイクル以上と良好であった。ところが、電池K、L、N、Pでは、良好な高率放電特性、サイクル特性が得られなかった。電池K、Pの負極電極では、変化率Pが小さいことから電極作製時の圧延により黒鉛粒子の基底面が集電体表面

と同一の方向に配向したためインタカレーションに関与するエッジ部の存在比が電極表面で減少し、高率放電特性、サイクル特性が低下したものと考えられる。また電池Lでは圧延処理が十分でなかったため、黒鉛粒子間の接触による電子伝導が不十分になり分極を生じてしまったと考えられる。また電池Nの負極電極では電池Jと同

条件の電極作製条件で行っても、良好な高率放電特性、サイクル特性が得られなかった。これは黒鉛材料が塊状黒鉛と鱗片状黒鉛と異なった粒子形状を持つため、同条件であっても配向性の変化率が塊状黒鉛の0.12に対して鱗片状黒鉛が0.04とさらに基底面が集電体表面と同一の方向に配向しているためと考えられる。

【0093】以上より広角X線回折によるピーク強度比Rの変化率Pが0.1以上0.7以下であるとき、黒鉛粒子が電極作製前の黒鉛粉体で見られるような粒子の配向がない状態に近く、良好な高率放電特性、サイクル特性を有する非水電解質二次電池を提供できる。

【0094】なお、本実施例では、正極を LiCoO_2 とした電池を用いたが、その他 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 などのリチウムを吸蔵・放出可能ないわゆるロッキングチェアタイプのリチウム含有金属酸化物を用いても同様の効果が得られる。

【0095】また本実施例では円筒型電池および薄型電池を用いたが、この形状に限定されるものではなく、その他角型、扁平型など、どのような電池形状、サイズで構成しても同様の効果が得られる。

* 【0096】

【発明の効果】以上説明したように、本発明により得られる電極を負極とすると、高率放電特性、サイクル特性に優れた非水電解質二次電池が提供できる。

【図面の簡単な説明】

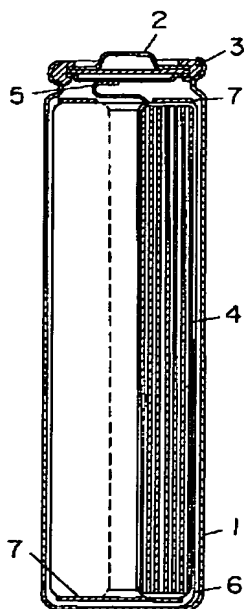
【図1】負極の評価用円筒型電池の縦断面図

【図2】負極の評価用薄型電池の縦断面図

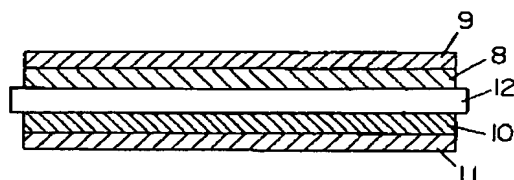
【符号の説明】

- | | |
|----|---------|
| 1 | 電池ケース |
| 2 | 封口板 |
| 3 | 絶縁パッキング |
| 4 | 極板群 |
| 5 | 正極リード |
| 6 | 負極リード |
| 7 | 絶縁リング |
| 8 | 正極シート |
| 9 | 正極集電体 |
| 10 | 負極シート |
| 11 | 負極集電体 |
| 12 | セパレータ |

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 渡邊 庄一郎

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内